

Japanese Patent No. 24546/1968

(JP-43-24546B)

What is claimed:

- 5 1. A process for stabilizing a cellulose acetate by
improving heat-resistant stability and long-term storage
stability simultaneously, which comprises
precipitating a cellulose acetate produced by
acetylating a cellulose,
10 washing the cellulose acetate,
immersing and stirring the cellulose acetate having
an amount of sulfuric acid bonded thereto of not more than
0.05% in an aqueous solution with an alkaline earth metal
ion concentration of 0.03×10^{-8} to 1.00×10^{-8} mol/l, the
15 weight of the aqueous solution being about 5 to 20 times
as much as the weight of the cellulose acetate, and
dehydrating and drying the resulting mixture without
rewashing.

酢酸纖維素の安定化方法

特 願 昭 41-29782
出 願 日 昭 41. 5. 11
発 明 者 深津皓一
水俣市野口町1の1
同 藤井正弘
同 所 由井暁郎
同 所 道藤昭郎
同 所 田上静雄
同 所 旭チツソアセテート株式会社
出 願 人 大阪市北区堂島浜通1の25の1
代 表 者 宮崎輝
代 理 人 弁理士 佐々井弥太郎

発明の詳細な説明

本発明は酢酸纖維素をアルカリ土類金属の金属イオン水溶液で処理することにより酢酸纖維素の物理的性質特に耐熱安定性（以下耐熱度と云う）および長期保存における安定性（以下安定度と云う）を向上させる方法に関するものである。

酢酸纖維素は工業的に大量生産されている合成樹脂の一種であり大別して二酢酸纖維素と三酢酸纖維素とがある。二酢酸纖維素は主として化学纖維あるいは成型品等の原料とされ、三酢酸纖維素は主として写真あるいはレントゲンフィルム、纖維原料となる。かかる用途を持つ酢酸纖維素はそれぞれの用途に応じて種々の特性を持つことが要求されるがその中でも特に耐熱性、長期安定性と云つた特性はすべての用途にわたつて要求され、かかる特性の良否は酢酸纖維素を評価する際に最も重要視されているものの一つである。

元来純粋な酢酸纖維素は常温で安定であるが遊離酸または遊離され易い酸を含む酢酸纖維素はエステル鹼化および纖維素の分解を起こすと云われている。かかる分解は自然に進行するが、熱によつて一層促進される。分解にともなつて酢酸纖維素は熱化度および含水率を低下するため纖維 プラ

スチック、およびフィルムにあつては膠性が破壊され脆弱になる。自然分解および熱による分解に対する安定性を示す尺度としておのおの安定度および耐熱度を示すことができる。

安定度、耐熱度の測定法にはいろいろの方法が提案されているが次の方法が一般に用いられている。

安定度：粉碎した乾燥試料を硬質ガラス管に入れて蒸留水を加えて固く栓を施し沸騰水中に数時間浸漬する。1夜放冷した後、50～60℃の蒸留水で三角フラスコに洗い出しNaOH規定液で滴定する。浸出された酸分を酢酸%として示す。

三酢酸纖維素については0.07%以下の値を持つことが実用的には要求される。

耐熱度：粉碎した乾燥試料を硬質ガラス試験管に入れ油浴中に浸漬加熱し、その着色度を標準試料と比較する。三酢酸纖維素については実用的には6級以下の値を持つことが要求される。

かかる重要な意味を有する安定度、耐熱度の改善には従来から種々の方法が提案されている。その代表的なものをあげれば次の通りである。

- I 酢酸纖維素フレークの有機溶剤による処理
〔工業化学雑誌 Vol. 44, 157～160
(1931)〕
- II “ “ の希硫酸による煮沸
- III “ “ の金属イオンによる処理
〔工業化学雑誌 Vol. 44, 16～22
(1931)〕
- IV “ “ をイオンを含まない水で
洗浄後湿熱する方法

〔特公昭37-10949〕

これらの方法はいずれも根本において耐熱度、および安定度劣化の原因は酢化の工程において触媒として用いた硫酸分が製品フレークの中にエステルの形で結合硫酸として残っているためであるとしている。この結合硫酸を溶剤によつて溶出せしめたりあるいは希硫酸でもつて煮沸することにより結合硫酸をセルロースより切断、遊離せしめたりあるいは金属イオンで処理することにより金属イオンで中和された塩の形で結合硫酸を安定化せしめようとするものである。

これらの方法は酢酸纖維素フレーク中に結合硫酸の全量、または大部分を除去する方法であるが同時にケイ素

多い方法であつた。即ち有機溶剤を用いることはコスト、安全性等の面でとうてい実用に耐えるものでなく希硫酸溶液で煮沸する方法も煮沸工程等の特別な工程を必要とした熱量および用水消費が大きく実用化に問題が多い。湿熱処理も熱量消費が大きいという点ではやはり問題はすべて同じである。さらに現在の工業的製造法においては中和熱成を行いつつ純水洗浄を行つているので水洗終了後のフレークに残る結合硫酸(第2表参照)は少なくその為上記処理方法はほとんど効果を持たず実用化されていない。

かかる点では金属イオン処理も結合硫酸の少ないフレークでは効果の確実なものではない。例を※

※アルカリ金属にとるとアルカリ金属は安定度の向上には著しい効果を持つが耐熱度に対しては反対に劣化させるという作用を持つ。(第1表参照)例えば純水洗浄の終了した三酢酸繊維素フレーク(結合硫酸量=0.02%、安定度=0.065%、耐熱度6.4級)を40PPMの重曹水溶液で処理すれば安定度は0.030%と大幅に改善されるが耐熱度は逆に6.9級と劣化する。

この重曹水溶液による処理は濃度を種々変化させても安定度、耐熱度を同時に改善することはできない。この傾向はNaOHあるいはKOHを用いた場合でも全く同一である。

第1表 各種処理剤を用いた場合の安定度と耐熱度

処理剤 濃度	分析項目	NaHCO ₃		KOH		Al(CH ₃ COO) ₃		Fe(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	
		安定度	耐熱度	安定度	耐熱度	安定度	耐熱度	安定度	耐熱度
PPM	0(ブランク)	0.065	6.4	0.065	6.4	0.065	6.4	0.065	6.4
2	"	0.060	6.4	0.049	6.5				
6	"	0.050	6.7	0.031	6.7				
10	"	0.032	6.7	0.030	6.8	0.064	6.4	0.064	6.4
20	"	0.030	6.7	0.032	7.0				
40	"	0.030	6.9	0.041	7.5	0.064	6.4	0.065	6.6
60	"	0.039	7.5	0.046	8以上				
100	"	0.049	8以上						

また金属イオンであつてもAl等のⅢ属のもの、pb等のⅣ属のもの、Fe、Ni等のⅦ属のものでは安定度あるいは耐熱度を改善させる効果はない。第1表に酢酸アルミニウム、および酢酸第Ⅰ鉄を用いて安定化処理を行つたものの実験結果を示したが無処理(ブランク)のものに比べて安定度、耐熱度について何等の改善も認められない。なお、仮りにかかる金属イオンは安定度あるいは耐熱度に対する効果があつたにしても塩効果による異常粘度生成の原因になつたり、繊維あるいはフィルム等の着色の原因となつたりする為実用にはならない。

以上説明したごとく、金属イオン処理は、Fe、Al等のごとく全く効果は認められないか、ある

いはNa、K等のごとく安定度は改善できても耐熱度は改善できないといった欠陥を持つものであつた。

本発明者等は上記欠点を克服し、より簡便で効果的な酢酸繊維素の安定化方法について種々研究した結果本発明方法に到達できたものである。酢酸繊維素の安定度、耐熱度劣化の原因としてはすでに述べたごとく結合硫酸に原因するものであると云われている。確かに結合硫酸の多いものについては耐熱度、および安定度は悪い。しかし現在行われている工業的製法においては結合硫酸の存在は少なく耐熱度、安定度と相関を有する程の存在量ではない。本発明者等が三酢酸繊維素について実測した結果によると次のごとくである。

第2表 結合硫酸と安定度および耐熱度との関係

ロット 順	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
結合硫酸%	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.04	0.05	0.06
安定度%	0.056	0.073	0.104	0.131	0.045	0.080	0.088	0.150	0.028	0.065
耐熱度級	6.2	4.7	4.3	4.6	5.2	4.7	4.7	4.9	5.4	4.7

この表の示すごとく結合硫酸が0.05%以下のものについては結合硫酸と安定度、耐熱度の相関は認められない。従つてかかる酢酸繊維素については安定度、耐熱度劣化の原因は別のところにあると推測される。本発明者等はこのような結合硫酸以外の原因で安定度および耐熱度が低下する酢酸繊維素を純水洗浄終了後にアルカリ土類金属の水溶液で処理することによりその安定度および耐熱度を同時に改善できることを発見した。

即ち本発明の方法は酢酸繊維素を沈殿し、純水にて洗浄を行い、排水中酸分およびフレーク中の

酸分が一定水準以下になつた洗浄終了フレークをアルカリ土類金属の一定範囲の濃度を持つ水溶液で処理するものである。かかる方法で処理された酢酸繊維素はその未処理のものに比して、安定度、耐熱度共に大幅に性能が向上するのである。こういった効果は他の金属イオン例えばアルカリ金属（安定度は改善するが耐熱度は劣化させる）や鉄、アルミニウム（安定度、耐熱度を改善する効果なし）等では期待し得ないところのものである。

（第3表参照）

第3表 本発明法と他の金属イオン処理法との比較

安定化 処理剤	分析項目 濃度	実験版	実験 1		実験 2	
			安定度	耐熱度	安定度	耐熱度
無処理	ブランク	PPM 0	% 0.061	級 6.5	% 0.107	級 6.7
本 発 明 法	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	40 "	0.033	4.8	0.050	4.3
	BaCO_3	20 "	0.032	4.7	0.048	4.3
	$\text{Ba}(\text{OAC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40 "	0.038	4.9	0.051	4.7
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	40 "	0.058	4.9	0.073	4.5
	CaCO_3	14 "	0.032	4.9	0.044	4.3
	$\text{Ca}(\text{OAC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40 "	0.047	5.9	0.054	4.5
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	8 "	0.030	4.7	0.040	4.5
	$\text{Mg}(\text{OAC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40 "	0.058	5.0	0.070	4.0
	SrCO_3	11 "	0.046	4.9	0.054	4.5
他 の 金 属 イ オ ン 処 理 法	NaHCO_3	40 "	0.030	7.0	0.041	7.5
	KOH	40 "	0.041	7.7	0.053	8以上
	$\text{Al}(\text{OAC})_3$	40 "	0.061	6.6	0.108	6.7

アルカリ土類金属の金属イオン水溶液で酢酸繊維素を処理するに当つてさらに重要なことは金属イオン濃度に最適濃度が存在することである。洗浄の終了した酢酸繊維素の液比(水/酢酸繊維素)は攪拌、あるいは樹脂を含んだ状態でのスラリー輸送を考慮する場合約5~20が適当である。かかる液比の時カルシウムイオンに例をとると最適濃度*

*度は2~20PPM(モル濃度換算 $0.05 \times 10^{-8} \sim 0.5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$)である。アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウム、バリウム等を挙げることができる。その最適濃度について調べた結果の1例を示すと第4表のごとくなる。

第4表 各種アルカリ土類金属イオン濃度と安定度、耐熱度の関係

金属イオン濃度 分析項目	Mg ++		Ca ++		Ba ++	
	安定度	耐熱度	安定度	耐熱度	安定度	耐熱度
0.10^{-8} mol/l	0.084 %	6.3 級	0.084 %	6.3 級	0.084 %	6.3 級
0.01	0.080	6.3	0.082	6.3	0.084	6.3
0.03	0.065	5.6	0.051	5.4	0.060	5.4
0.05	0.030	4.7	0.029	4.7	0.034	4.7
0.10	0.027	4.6	0.029	4.4	0.033	4.5
0.20	0.040	4.7	0.032	4.7	0.036	4.6
0.40	0.060	5.0	0.047	4.9	0.052	4.9
0.50	0.064	5.0	0.058	4.9	0.059	4.9
0.75	0.070	5.7	0.065	5.6	0.068	5.6
1.00	0.072	5.9	0.070	5.9	0.070	5.9
1.50	0.077	6.4	0.076	6.4	0.077	6.4
2.50	0.080	6.4	0.082	6.5	0.082	6.4

この表から容易にわかるごとく最適金属イオン濃度は $0.03 \times 10^{-8} \sim 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ 望ましくは $0.05 \times 10^{-8} \sim 0.5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ である。 $0.03 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ を下まわつた場合、フレークの種類によつては効果を示すものもあるが効果を示さないことが多く安定した処理効果を出すには $0.03 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ 以上の濃度が好ましい。

また、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ 以上の濃度になるとアルカリ土類金属イオン処理の効果が反対にかえつて減殺されてしまい、特に安定度が規格値0.07%を割るようになる。従つて $1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ 以上の濃度の処理液を用いても安定度、耐熱度の改善を行うことは出来ない。

以上説明したごとく本発明の特色は結合硫酸量の少ない(0.05%以下)酢酸繊維素をアルカリ土類金属の金属イオン濃度 $0.03 \times 10^{-8} \sim 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ 、さらに好ましくは $0.05 \times 10^{-8} \sim 0.5 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ の水溶液で処理し安定度および耐熱度を同時に改善させるところにある。公知の方法として結合硫酸量の多い酢酸繊維素を金属イオンにより処理して耐熱性を改善する方法は知られている。しかるに本発明の対象としている酢酸繊維素は結合硫酸量が0.05%以下のと

く極めて少ない場合である。また金属イオンなる用語の中には勿論アルカリ土類金属も含まれるがアルカリ土類金属イオンの所定濃度のものを用いた時にのみ期待できる効果つまり安定度および耐熱度を同時に改善できるという効果の記載は従来の金属イオン処理法にはなく、本発明者等が始めて発見したことである。本明細書ですでにふれたごとく結合硫酸量0.05%以下の酢酸繊維素を対象とする場合、アルカリ金属イオン処理では安定度の向上はあつても耐熱度は逆に劣化し、鉄、アルミニウム等のイオンは、安定度、耐熱度を改善する作用がない。本発明は結合硫酸量の少ない酢酸繊維素(従つて安定度、耐熱度劣化の原因が結合硫酸にはない)を対象とし、アルカリ土類金属イオン以外では期待できない安定度および耐熱度を同時に改善できるという著しい効果を得たのであつて、単なる金属イオン処理とは異なるものである。

このアルカリ土類金属イオンによる安定化処理法については

- (i) あらかじめアルカリ土類金属イオン濃度 $0.03 \times 10^{-8} \sim 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ の水溶液をつくり、これに洗浄終了した酢酸繊維素フレークを液比が約5~20程度になるよ

うに投入し0.5～2時間攪拌する。

- (ii) 洗浄の終了した酢酸繊維素フレークに純水を液比約5～20になるように加える。これにアルカリ土類金属あるいはその濃厚水溶液を加えてアルカリ土類金属イオン濃度を $0.03 \times 10^{-8} \sim 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ になるようにし0.5～2時間攪拌する。

- (iii) アルカリ土類金属イオン濃度 $0.03 \times 10^{-8} \sim 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ の水溶液と洗浄終了した酢酸繊維素フレークを連続向流処理する。この場合も液比は約5～20程度が好ましい。

以上いずれの方法を用いても効果は変わらない。処理にあたっては温度は常温でよく特別の加熱あるいは冷却を必要としない、また安定化処理後の純水による再洗は不要であり、処理後直ちに脱水乾燥しても何等の悪影響を残さない。以上のごとく本発明方法は非常に簡単な方法で安定度、耐熱度を同時に著しく向上させることが出来る点で工業上における価値は大きいものである。 ※

※ 次に本発明の実施例を述べるが本発明はこれに限定されるものでない。

実施例 1

リントールパルプを原料とし通常の方法で酢化し、水解、中和、熱成、反応を行わしめて生成した三酢酸繊維素ドープを希酢酸水溶液中に連続的に沈殿せしめる。沈殿物は希酢酸を回収後洗浄槽でイオン交換水で洗浄する。洗浄の終わった三酢酸繊維素100部(含水率80%)にイオン交換水120部を加える。これをよく攪拌しつつ 1.8×10^{-8} 部の酢酸カルシウム($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を加える。攪拌を1時間行つた後再洗することなく直ちに脱水し乾燥する。

酢酸カルシウムの代わりに重曹 2×10^{-8} を用いて全く同様に処理したものおよび洗浄終了後直ちに脱水乾燥して何等の処理を加えなかつたものの耐熱度、安定度およびその他の測定値は次の通りである。

分析項目 処理方法	遊離酸 %	酢化度 %	耐熱度 級	安定度 %	粘度 秒
カルシウム処理	0.006	61.0	4.7	0.029	4.1
ソーダ処理	0.006	61.0	6.4	0.032	4.1
無処理	0.006	61.0	6.4	0.088	4.0

実施例 2

予め水酸化バリウム($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)を蒸留水に溶かして40PPM濃度としたバリウム水溶液300部を作る。この水溶液に実施例1で用いたのと同じ三酢酸繊維素の沈殿洗浄終了品100部(含水率70%)を投入約30分攪拌し、そのまま約30分静置浸漬する。その後脱水し再洗することなく乾燥する。このものの耐熱度は4.8、安定度は0.034であつた。

実施例 3

通常の方法で製造した二酢酸繊維素の沈殿洗浄終了品100部(含水率70%)を酢酸バリウム($\text{Ba}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)の水溶液300部(濃度40PPM)に投入約1時間攪拌する。その後脱水し再洗することなく乾燥する。

このものの耐熱度は5.7、安定度は0.051であつた。

安定化処理を加えずそのまま乾燥したものの耐熱度は7.4、安定度は0.130であつた。

特許請求の範囲

1 繊維素の酢化により生成した酢酸繊維素を沈殿せしめ、洗浄後、結合硫酸量が0.05%以下となつた酢酸繊維素を、アルカリ土類金属の金属イオンを $0.03 \times 10^{-8} \sim 1.00 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ の濃度で含有する水溶液約5～20倍量(酢酸繊維素重量にもとづく)に浸漬、攪拌処理したのち、再洗浄することなくそのまま脱水、乾燥することにより、耐熱安定性と長期保存安定性とを同時に改善する酢酸繊維素の安定化方法。